

7

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-269165

(43)Date of publication of application : 07.11.1988

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 62-105485

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1987

(72)Inventor : TANAKA KOJI  
TOSAKA HACHIRO  
TOMITA MASAMI  
ORIHARA MOTOI  
HAGIWARA TOMOE

## (54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To keep image density constant even after continuous use by incorporating a electrically conductive polymer as a component of binding resin.

CONSTITUTION: When a toner is composed essentially of binding resin and a colorant, an electrically conductive polymer is incorporated as a component of the binding resin. The amt. of the electrically conductive polymer incorporated into the toner depends on the kind of the binding resin, the kind and amt. of the colorant and the presence of additives used as required. The pref. amt. of the electrically conductive polymer is, however, 0.5W20wt.% of the amt. of the binding resin. The resistance of the toner can be regulated, an increase in the extent of electrostatic charge due to repeated use is suppressed and image density can be kept constant.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-269165

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 9/08

識別記号

3 2 1

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナー

⑯ 特 願 昭62-105485

⑰ 出 願 昭62(1987)4月28日

⑱ 発 明 者	田 中	公 司	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	登 坂	八 郎	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	富 田	正 実	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	折 原	基	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	萩 原	登 茂 枝	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社	リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑳ 代 理 人	弁 理 士	佐 田 守 雄	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

静電荷像現像用トナー

## 2. 特許請求の範囲

1. 少くとも結着樹脂及び着色剤からなるトナーにおいて、結着樹脂成分として導電性高分子物質を含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 3. 発明の詳細な説明

## 技術分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像する為の乾式トナーに関し、特にカラー用として使用される静電荷像現像用トナーに関する。

## 従来技術

電子写真感光体や静電記録体などの上に形成された静電荷像を現像する手段としては、液体現像剤を用いる方式(湿式現像法)と、結着樹脂中に着色剤を分散させたトナー或いはこのト

ナーを固体キャリアと混合した一成分型乃至二成分型乾式現像剤を用いる方式(乾式現像法)とが一般に採用されている。そして、これら方式にはそれぞれ長所・短所があるが、現在では乾式現像法が多く利用されている。

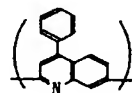
そのトナーとしては一般に天然樹脂あるいは合成樹脂からなる結着樹脂にカーボンブラック等の着色剤を分散させた微粉末が用いられている。

通常、黒色トナーの場合は、カーボンブラックを用いることにより、トナーの黒色化及びトナーの抵抗調整を行なっている。しかしながらカラーコピーに使用されるカラートナーにおいては、当然のことながらカーボンブラックの使用は不可能になる。従ってカラートナーは、黒色トナーに比べて、抵抗が高くなってしまいうため、カラートナーは、摩擦による帯電量が連続コピー時には、コピー枚数の増加に伴って増加し、これに伴って画像濃度が低下してしまう。このような欠点を補う為に、鉄、アルミニウ

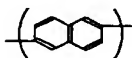
ム、ニッケル等の金属粉末、酸化スズ、酸化アンチモン等の金属酸化物又、スルホン酸塩系、ホスホン酸塩系等のアニオン系導電性高分子、四級アンモニウム塩系、スルホニウム塩系、ホスホニウム塩系等のカチオン系導電性高分子の添加が提案されているが、前記無機物では、トナーへの分散が悪く十分な効果が得られない。またアニオン系又はカチオン系の導電性高分子の場合は、電導機構がイオン導電の為、湿度依存性があるという欠点を有している。

#### 目 的

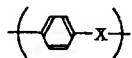
本発明の目的は、従来の欠点を克服し、カラートナーの色を損なうことなく、抵抗を調整でき、従って現像及び転写特性に優れたトナーを提供することである。本発明の他の目的は連続使用時においても、初期画像と同等の忠実度の高い画像の得られるトナーを提供することであり、本発明のさらに他の目的は、環境依存性の少ないトナーを提供することである。



(I)

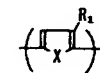


(II)



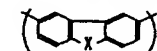
(III)

(ただし、XはSまたはC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を表す。)



(IV)

(ただし、XはNR<sub>2</sub>、SまたはOを表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はH、アルキル基またはアルコキシ基を表す。)



(V)

(ただし、XはNR<sub>2</sub>、またはSを表し、R<sub>1</sub>はHまたはアルキル基を表す。)、及び

#### 構 成

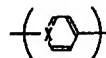
本発明者は前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、少くとも結着樹脂及び着色剤からなるトナーにおいて、結着樹脂成分として導電性高分子物質を含有した静電荷現像用トナーを提供することによって前記目的を達成せんとするものである。

すなわち、前記導電性高分子を含有することにより、トナーの抵抗の調整が可能になり、連続使用による帯電量の増加を抑え、画像濃度を一定に保たせる事が可能となった。

本発明における導電性高分子の導電率は1×10<sup>-3</sup>S/cm以上のものが望ましい。

本発明における導電性高分子のトナー中に含有される量としては結着樹脂の種類、着色剤の種類、量、必要に応じて用いられる添加剤の有無等によって決められるが、結着樹脂全体の、0.5~20重量%が好ましい。

本発明に用いることができる導電性高分子の例としては、下記構造式(I)~(VI)、

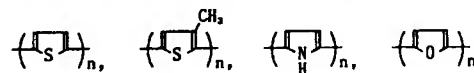


(IV)

(ただし、XはCまたはN'を表す。)

のうちのいずれかの構成単位を含む高分子に、例えば、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ICNQ, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等の不純物を公知の方法によりドーピングして得られたものが挙げられる。

前記構造式(IV)の高分子の具体例としては



等がある。

本発明で用いられる着色剤には従来よりトナー用着色剤として使用されてきた顔料、染料の全てが適用できる。具体的には、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ロ

ーダミン6Cレーキ、キナクリドン、ベンジジニエロー、マラカイトグリーンヘキサレート、オイルブラック、アゾオイルブラック、ローズベンガル、モノアゾ系染料、ジスアゾ系染料、トリスアゾ系染料およびそれらの混合物があげられる。

また、本発明で用いられる結着樹脂も上記着色剤と同様にこれまでトナー用結着樹脂として使用されてきたものの全てが適用できる。具体的には、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体

スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドエポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどがあげられ、これらは単独で或いは2種以上混合して使用されて

よい。

特にトナーが圧力定着用である場合には、そこでの結着樹脂としてはポリオレフィン（低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化ポリエチレン、ポリ四弗化エチレンなど）、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂（酸価度10以下）、スチレン-ブタジエン共重合体（モノマー比5～30：95～70）、オレフィン共重合体（エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂など）、ポリビニルピロリドン、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、マレイン酸変性フェノール樹脂、フェノール変性テルペン樹脂などの使用が有利である。

更に、本発明においてはトナー粒子（5～20 $\mu\text{m}$ ）の製造後、これに $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ などの微粉末を添加し（トナーに対して0.1～1重量

%の範囲の添加が望ましい）、これらでトナー粒子表面を被覆せしめることによってトナーの流動性の改質を図ったり、ステアリン酸亜鉛、フタル酸などを添加して感光体の劣化防止を図ったりすることも効果的である。

記述のように、本発明乾式トナーはタッチダウン方式の一成分型現像剤として使用することや、磁性体（マグネタイト粉末など）を添加分散させて通常の一成分型トナーとして使用することが可能であり、さらに、キャリアと混合されて二成分型現像剤として使用することが可能である。

キャリアとしては粒径50～300 $\mu\text{m}$ くらいの芯材（鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉、ガラスビーズなど）又はこれらの芯材の表面にスチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など

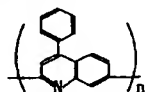
或いはこれら樹脂の混合物をコーティングしたものが使用される。

以下、本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

尚、部数は全て重量部である。

#### 実施例 1

スチレン- <i>n</i> -ブチルメタクリレート	100部
キナクリドンレッド	5部
荷電制御剤(サリチル酸亜鉛塩)	2部
Naをドーピングしたポリキノリン	3部



(導電率  $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ )

上記混合物を混練、粉砕、分級し、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径の赤色トナーを得た。

このトナー2.5部とシリコン樹脂を被覆した100~250メッシュのフェライトキャリア97.5部とをボールミルで混合し、二成分型乾式現像剤を調製した。

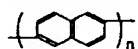
この現像剤を電子写真複写機(リコー社製FT

が、5万枚後には、 $-25.3 \mu\text{C/g}$ と非常に高くなっていた。

#### 実施例 2

実施例1の導電性高分子の代わりに

$\text{SbF}_6$ をドーピングしたポリ-2,6-ナフチレン	3部
-------------------------------------	----



(導電率  $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ )

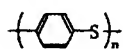
を用いた以外は実施例1と全く同様にして二成分型乾式現像剤を調製した。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高湿環境下あるいは低湿環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。トナーの帯電量も初期が $-15.3 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-15.8 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

#### 実施例 3

実施例1の導電性高分子の代わりに

$\text{AsF}_6$ をドーピングしたポリ-p-フェニレンスルフィド	3部
--	----



(導電率  $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ )

-5520) にセットし、画像出しを行なったところ、画像濃度が高くカブリのない鮮明な画像が得られた。その画像品質は5万枚画像出し後も変わらなかった。またこのトナーの帯電量をブローオフ法で調べたところ、初期の帯電量は $-15.4 \mu\text{C/g}$ であり、5万枚後でも $-15.9 \mu\text{C/g}$ とほとんど変化がなかった。また35℃90%RHという高温高湿下及び10℃15%RHという低湿環境下でも、常湿環境のもとでの複写と同等の画像が得られた。

#### 比較例 1

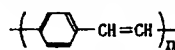
実施例1の導電性高分子の代りに、酸化スズ微粉末5.0部を用いた以外は、実施例1と同様にして二成分型現像剤をつくり、画像テストを行った。その結果、初期画像は、画像濃度の高い鮮明な画像が得られたが、3万枚ごろから画像濃度の低下が見られ、5万枚後には画像濃度が0.91と低く、不鮮明な画像が得られた。更に実施例1と同様にこの比較トナーの帯電量を測定したところ、初期の帯電量は $-15.0 \mu\text{C/g}$ だった

を用いた以外は実施例1と全く同様にして二成分型乾式現像剤を調製した。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高湿環境下あるいは低湿環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。トナーの帯電量も初期が $-17.3 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-18.0 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

#### 実施例 4

ブチレン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体	100部
アントラキノ系顔料	5部
荷電制御剤(サリチル酸亜鉛塩)	2部
$\text{AsF}_6$ をドーピングしたポリ-p-フェニレンビニレン	3部



(導電率  $2.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ )

上記混合物を混練、粉砕、分級し、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径の赤色トナーを得た。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、

高湿環境下あるいは低湿環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。トナーの帯電量が初期が $-14.5 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-15.0 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

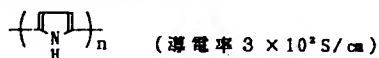
## 比較例 2

実施例4の導電性高分子のかわりに、アニオン系導電性高分子であるポリスチレンスルホン酸塩を用いた以外は実施例4と同様に画像テストを行なった。初期及び5万枚後も画像濃度の高い鮮明な画像が得られたが、35℃90%RHの高湿環境下では、カブリのある不鮮明な画像が得られた。

## 実施例 5

実施例1の導電性高分子の代わりに

$\text{ClO}_4^-$ をドーピングしたポリピロール 3部



を用いた以外は実施例1と全く同様にして二成分型乾式現像剤を調製した。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。ま

## 実施例 7

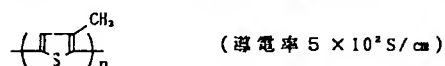
エポキシ樹脂 100部

ポリプロピレン 4部

アゾ系赤色顔料 4部

荷電制御剤(ローダミン系レーキ顔料) 6部

$\text{PF}_6^-$ をドーピングした下記構造式の導電性高分子 3部



上記混合物を混練、粉碎、分級し、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径の赤色トナーを得た。

このトナー100部に対し炭化珪素(粒径 $2 \mu\text{m}$ )4部をスピードニーダーで十分攪拌混合してトナーとした。このトナーをリコー社製複写機マイリコピーM-5にセットし、画像テストを行ったところ画像濃度の高くカブリのない鮮明な画像が得られた。その画像品質は5万枚画像出し後も変わらなかった。また、高湿、低湿下でも常湿下の複写と同等の画像が得られた。

## 比較例 3

実施例7の導電性高分子をぬいた以外は、実

た、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高湿環境下あるいは低湿環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。トナーの帯電量が初期が $-15.3 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-15.7 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

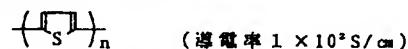
## 実施例 6

ブチレン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体 100部

アントラキノ系顔料 5部

荷電制御剤(サリチル酸亜鉛塩) 2部

$\text{ClO}_4^-$ をドーピングしたポリチエニン 4部



上記混合物を混練、粉碎、分級し、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径の赤色トナーを得た。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高湿環境下あるいは低湿環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。トナーの帯電量が初期が $-15.5 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-16.0 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

実施例7と同様に画像テストを行った。その結果、初期画像は、画像濃度の高い鮮明な画像が得られたが、3万枚ごろから画像濃度低下が見られ、5万枚後には画像濃度が0.95と低く、不鮮明な画像が得られた。

## 実施例 8

実施例1の導電性高分子を、 $\text{ClO}_4^-$ をドーピ

ングしたポリフラン  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \end{array} \right)_n$  (導電率80S/cm)

に変えた以外は実施例1と同様に画像テストを行ったところ、鮮明な赤色画像が得られた。また、その画像は、5万枚画像出し後も変わらず、高湿環境下あるいは低湿環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。また、トナーの帯電量は初期が $-15.3 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-14.9 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

## 実施例 9

実施例1の導電性高分子を、 $\text{BF}_4^-$ をドーピン

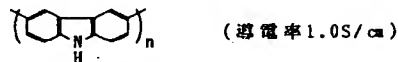
グしたポリピロール  $\left( \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)_n$  (導電率50S/cm)

に代えた以外は実施例1と同様に画像テストを行ったところ、鮮明な赤色画像が得られた。また、その画像は、5万枚画像出し後も変わらず、高温環境下、あるいは低温環境下でも、常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。またトナーの帯電量は初期が $-15.9 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-16.3 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

#### 実施例 10

実施例1の導電性高分子の代わりに

$\text{I}_2$ をドーピングしたポリカルバゾール 3部



を用いた以外は実施例1と全く同様にして二成分型乾式現像剤を調製した。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高温環境下あるいは低温環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られ

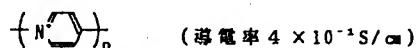
を用いた以外は実施例1と全く同様にして二成分型乾式現像剤を調製した。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高温環境下あるいは低温環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。トナーの帯電量も初期が $-15.0 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-15.7 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

#### 実施例 13

実施例4の導電性高分子の代わりに

T C N Qをドーピングしたポリピリジン 3部



を用いた以外は実施例4と全く同様にして二成分型乾式現像剤を調製した。

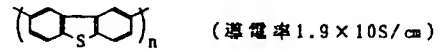
このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ、良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高温環境下あるいは低温環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られ

た。トナーの帯電量も初期が $-16.3 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-15.7 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

#### 実施例 11

実施例4の導電性高分子の代わりに

$\text{AsF}_5$ をドーピングしたポリジベンゾチオフェンスルフィド 3部



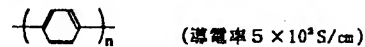
を用いた以外は実施例4と全く同様にして二成分型乾式現像剤を調製した。

このトナーを用いて実施例1と同様に画像テストを行ったところ良好な画像が得られた。また、その画像は5万枚画像出し後も変わらず、高温環境下あるいは低温環境下でも常湿環境下の画像テストとほとんど差のない画像が得られた。トナーの帯電量も初期が $-15.3 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-16.4 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

#### 実施例 12

実施例1の導電性高分子の代わりに

$\text{AsF}_5$ をドーピングしたポリ-p-フェニレン 3部



た。トナーの帯電量も初期が $-16.9 \mu\text{C/g}$ 、5万枚後が $-17.5 \mu\text{C/g}$ と変動はほとんどなかった。

#### 効果

以上説明したように本発明によれば、連続使用時でも画像濃度を一定に保たせることができ、しかも環境依存性が小さい良好な画像を得ることができる。

特許出願人 株式会社リコー

代理人 弁理士 佐田 守雄 外1名

